

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/009676 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 77/38,
65/324, 85/00, 63/91

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007113

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juli 2003 (03.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 32 951.6 19. Juli 2002 (19.07.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): PEROXID-CHEMIE GMBH & CO. KG [DE/DE];
Dr.-Gustav-Adolph-Strasse 3, 82049 Pullach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DORN, Maximilian
[DE/DE]; Mendessohnstrasse 17a, 82049 Pullach (DE).
HÄGEL, Eberhard [DE/DE]; Eichendorffweg 26 a,
82057 Icking (DE).(74) Anwälte: WEICKMANN & WEICKMANN usw.; Post-
fach 860 820, 81635 München (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYMERIC HYDROPEROXIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMEREN HYDROPEROXIDEN

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a polymeric hydroperoxide which forms a radical polymer but no low-molecular radical under redox influence. According to the inventive method, a synthetic polymer containing at least one tertiary hydroxyl group or olefin function is reacted with concentrated hydrogen peroxide and a concentrated mineral acid.

(57) Zusammenfassung: Zur Herstellung eines polymeren Hydroperoxids, welches unter Redoxeinwirkung radikalisiertes Polymer, aber kein niedermolekulares Radikal bildet, setzt man ein mindestens eine tertiäre Hydroxylgruppe oder Olefinfunktion enthaltendes synthetisches Polymer mit konzentriertem Wasserstoffperoxid und einer konzentrierten Mineralsäure um.

WO 2004/009676 A1

Verfahren zur Herstellung von polymeren Hydroperoxiden

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft die Synthese von polymeren Hydroperoxiden mit Eignung als Redoxinitiatoren.

Die Pfropf- oder Blockcopolymerisation von Polymeren ohne Bildung eines Homopolymeranteils ist nach den Methoden der radikalischen Polymerisation bisher nicht erreicht worden, da die Initiatoren in der Regel thermisch in zwei aktive Radikale zerfallen. Dies hat zur Folge, dass außer dem angestrebten Copolymer unerwünschtes Homopolymer gebildet wird. Um dieses Problem zu verringern, wurde die Copolymerisationsreaktion in einem Polymerlatex durchgeführt, dem Katalysator und Monomer zugesetzt werden. Da die Emulsionspolymerisation nur in den gequollenen emulgierten Teilchen und nicht in den Monomertröpfchen abläuft, lässt sich so die Menge an unerwünschtem Homopolymer herabsetzen. Dies löst jedoch weder das Problem der Homopolymerisation vollständig noch ermöglicht es die Anwendung anderer Polymerisationsmethoden außer der Emulsionspolymerisation. Zur Herstellung von Hydroperoxidgruppenhaltigen Polymeren wurden die Hydroperoxidgruppen entweder durch direkte Oxidation mit Luft oder Benzoylperoxid eingeführt oder durch Umsetzung von Estergruppen der Polymeren mit Phosphorpentachlorid und Reaktion der gebildeten Säurechloridgruppen mit t-Butylhydroperoxid, oder mit Perbenzoesäure unter Bildung von Peranhydriden, die wiederum zum Hydroperoxid gespalten werden können. Aufgabe der Erfindung war es deshalb, einen polymeren Redoxinitiator zur Verfügung zu stellen, bei dessen Zerfall nur ein radikalisches Polymer auftritt, während der andere Teil des zerfallenen Produktes nicht radikalisch ist und daher keine störende Homopolymerisation auslösen kann.

- 2 -

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines polymeren Hydroperoxids, welches in einer Redoxpolymerisation radikalisches Polymer aber kein niedermolekulares Radikal bildet, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein
5 synthetisches Polymer, welches mindestens eine tertiäre Alkohol- oder Olefingruppe enthält, mit konzentriertem H_2O_2 und einer konzentrierten Mineralsäure umsetzt.

Überraschenderweise besitzt ein so hergestelltes polymeres Hydroperoxid
10 die Eigenschaft, bei einer Redoxreaktion unter Bildung von polymerem Radikal und OH-Anionen zu zerfallen. Das intermediär zu erwartende OH-Radikal wird offenbar so rasch in ein OH-Anion umgewandelt, dass es keine homopolymeren Nebenprodukte erzeugen kann. Durch das Auftreten eines OH-Anions beim Zerfall des Hydroperoxids anstelle des zu
15 erwartenden OH-Radikals, entsteht die Eignung des erfindungsgemäß erhaltenen polymeren Hydroperoxids als Initiator für Copolymerisationen, die bei Temperaturen unterhalb der kritischen Zerfallstemperatur des Hydroperoxids, die bei etwa 90 °C liegt, durchgeführt werden können. Das erfindungsgemäß hergestellte Polymerhydroperoxid copolymerisiert daher
20 bei der Redoxpolymerisation mit Monomeren zu Block- oder Pfropfcopolymeren ohne störende Bildung von Homopolymeren des Monomeren.

Die Redoxpolymerisation selbst lässt sich nach bekannten Methoden
25 durchführen. Geeignet ist ein Temperaturbereich zwischen etwa 20 und 50 °C. Beispielsweise wird im System Styrol/Acrylnitril als Redoxsystem zweckmäßig Eisen II-Salz und Pyrophosphat verwendet, wobei als Reduktionsmittel beispielsweise Glukose oder ein anderer Zucker, Rongalit, Dithionite, Hydrogensulfite, Pyrosulfite, Sulfite, Ascorbinsäure,
30 Thiomaleinsäure, Thiosalicylsäure, Amine, Mercaptane, Mercaptide oder Benzoin verwendbar sind, zweckmäßig in Gegenwart von Emulgatoren und/oder Komplexbildnern.

- 3 -

Als Polymer eignen sich im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens solche synthetischen Polymere, welche mindestens eine tertiäre Alkoholgruppe oder eine Olefingruppe enthalten aber keine weiteren mit dem verwendeten Peroxidierungsreagenz reaktiven Gruppen aufweisen.

5 Unter einem tertiären Olefin wird im Rahmen der Erfindung ein Polymer, welches mindestens eine 2-Propenylgruppe enthält, verstanden. Beispiele für Polymere, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgreich eingesetzt werden können, sind Polysiloxanpolyole, also Silicone, welche freie OH-Gruppen enthalten und flüssig oder in nicht-

10 wässrigen Lösungsmitteln löslich sind, Polyesterpolyole, Polyetherpolyole wie z.B. Polyethylenglycol mit Methallyletherendgruppe, Polyalkanole, Polycarbonate, Polyurethane und Vinylpolymerisate. Soweit die verwendeten Polymeren keine tertiären OH-Gruppen enthalten, lassen sich diese nach üblichen Methoden einführen, beispielsweise durch partielle

15 Spaltung von im Polymer enthaltenen Ether- oder Esterbindungen, Wasseranlagerung an endständige Doppelbindungen, Einpolymerisation von Olefin- oder Alkingruppen enthaltenden Hydroperoxiden, wie z.B. 3-Methylbutin-(2)-3-Hydroperoxid, Einpolymerisation von OH-Gruppen enthaltenden oder in diese überführbaren Monomeren wie Methallylalkohol oder Methallylchlorid oder durch Einführung von Hydroperoxiden mit

20 Alkoholfunktion durch Veresterungs-, Isocyanat- oder Veretherungsreaktionen. Beispiele sind Hydroperoxide aus Hexylenglykol oder Methallylalkohol. Analog lassen sich tertiäre olefinische Endgruppen durch Anlagerung oder polymeranaloge Umsetzung von ungesättigten Alkoholen

25 wie 3-Methyl-buten(2)-3-ol oder 3-Methylbutin(2)-3-ol erhalten.

Das Verfahren kann in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Polymerpolyols mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Flüssige Polymerpolyole können in der Regel ohne zusätzliches Lösungsmittel für die

30 Peroxidierungsreaktion eingesetzt werden. Höhermolekulare zähflüssige oder feste Polymere müssen gelöst werden. Als Lösungsmittel kommen die üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht. Bei Polysiloxanpolyolen

- 4 -

können beispielsweise niedrige Alkohole, Alkane, insbesondere längerkettige Alkane und ebenso aromatische Lösungsmittel wie Toluol eingesetzt werden. Bei den Polyesterpolyolen oder anderen Polymeren werden die dafür gebräuchlichen Lösungsmittel verwendet, soweit sie
5 gegenüber dem Peroxidierungsreagenz inert sind.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Hydroperoxidierungsreagenz besteht aus konzentriertem H_2O_2 , vorzugsweise 50 bis 70 %-igem H_2O_2 und einer konzentrierten Mineralsäure. Als Mineralsäure hat sich 50 bis 80 %-ige
10 Schwefelsäure als besonders geeignet erwiesen. Auch andere konzentrierte Mineralsäuren, die mit konzentriertem H_2O_2 als Peroxidierungsmittel bekannt sind, können verwendet werden, typischerweise Phosphorsäure, Perchlorsäure, Toluolsulfonsäure oder Amidosulfosäure usw.

15 Erfindungsgemäß hergestellte Redoxpolymerisationsinitiatoren weisen vorzugsweise mehrere Hydroperoxygruppen auf und reagieren daher im Rahmen der Polymerisationsreaktion an mehreren Positionen gleichzeitig. Es ist jedoch möglich, auch nur eine einzige oder eine bestimmte geringe Anzahl von polymerisationsaktiven Hydroperoxyfunktionen einzuführen,
20 beispielsweise bei kettenförmigen Polymeren, die an einem, beiden oder bei verzweigten Ketten, an den verschiedenen Endpositionen hydroperoxidiert werden. So können typischerweise Polyesterpolyole und Polyetherpolyole erfindungsgemäß in die Hydroperoxide überführt werden, die dann bei der Redoxcopolymerisation nur an diesen Kettenenden gepfropft oder mit
25 weiteren Polymerblöcken verbunden werden können.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendenden Temperaturen sind durch die Temperaturbeständigkeit der Hydroperoxidgruppe, die um 90 °C zerfällt, bedingt. Zweckmäßig wird bei Temperaturen zwischen etwa 10
30 und etwa 60 °C die Hydroperoxidierungsreaktion durchgeführt. Dabei kann es von Vorteil sein, mit einer relativ niedrigen Reaktionstemperatur im Bereich von Zimmertemperatur zu beginnen und je nach dem gewünschten

- 5 -

Hydroperoxidierungsgrad dann bei höheren Temperaturen bis etwa 60 °C die Reaktion zu vervollständigen. Bevorzugt wird bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 50 °C gearbeitet.

5 Da die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Polymeren häufig geringe metallische Verunreinigungen von ihrer Herstellung her enthalten, welche katalytisch zersetzend auf Peroxidgruppen wirken können, wird zweckmäßigerweise die Umsetzung in Gegenwart eines
10 Komplexierungsmittels für Metalle durchgeführt. In Betracht kommen alle gegenüber den Reaktionsbedingungen der Hydroperoxidierungsreaktion beständigen Komplexierungsmittel. Beispiele sind Komplexbildungsmittel auf Phosphonsäurebasis, wie Turpinal SL (1-Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure) welche benötigt werden, sowie Verbindungen, deren
15 komplexierende Gruppe sich von Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenethern ableiten. Derartige Komplexierungsmittel sind dem Fachmann für die verschiedenen in Betracht kommenden Metallverunreinigungen bekannt und bedürfen hier keiner näheren Erläuterung.

20

Als Redoxinitiatoren eignen sich die erfindungsgemäß hergestellten polymeren Hydroperoxide z.B. zur Pfropfung von Monomeren wie z.B. Styrol, Vinylacetat, Acrylnitril, Acrylaten und Methylmethacrylat.

25

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter.

Herstellung von Polysiloxanpolyol als Ausgangsmaterial

A. In einem gerührten, mit Rückflusskühler ausgestatteten 2 Liter Dreihalskolben werden 1000 Gramme eines Polydimethylwasserstoffsiloxans mit endständigen SiH-Gruppen (Aktivwasserstoffgehalt 0,055 Gew.-%)
30 vorgelegt, der Kolben mit Stickstoff gespült und auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend werden über einen aufgesetzten Tropftrichter innerhalb von

- 6 -

60 Minuten 52,03 Gramm 2-Methyl-3-buten-2-ol dosiert, welche vorher mit 0,5 Gramm einer 1,1 Gew.% Platin (IV) enthaltenden Katalysatorlösung (Hexachloroplatinsäure in Isopropanol, Speier-Katalysator) versetzt wurden. Die Dosierung erfolgt so, dass der Siedepunkt der Reaktionsmischung nicht überschritten wird. Nach Ende der Dosierung werden nochmals 0,2 g der Katalysatorlösung hinzugefügt, und weitere 60 Minuten bei 100 °C gerührt. Überschüssiges Methylbutenol wird am Rotationsverdampfer bei 100 °C und 5 mbar abgezogen und das erhaltene Produkt über eine Druckfilternutsche filtriert. Die erfolgreiche Umsetzung zu dem entsprechenden Hydrosilylierungsprodukt wurde durch 1H-NMR bestätigt.

B. In einem gerührten mit Rückflusskühler ausgestatteten 2 Liter Dreihalskolben werden 1000 Gramm eines Polydimethylwasserstoffsiloxans mit seitenständigen SiH-Gruppen (Aktivwasserstoffgehalt 0,17 Gew.-%) vorgelegt, der Kolben mit Stickstoff gespült und auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend werden über einen aufgesetzten Tropftrichter innerhalb von 60 Minuten 156,1 Gramm 2-Methyl-2-buten-2-ol dosiert, welche vorher mit 0,5 Gramm einer 1,1 Gew.-% Platin (IV) enthaltenden Katalysatorlösung (Hexachloroplatinsäure in Isopropanol, Speier-Katalysator) versetzt wurden. Die Dosierung erfolgt so, dass der Siedepunkt der Reaktionsmischung nicht überschritten wird. Nach Ende der Dosierung werden nochmals 0,2 g der Katalysatorlösung hinzugefügt und weitere 60 Minuten bei 100 °C gerührt. Überschüssiges Methylbutenol wird am Rotationsverdampfer bei 100 °C und 5 mbar abgezogen und das erhaltene Produkt über eine Druckfilternutsche filtriert. Die erfolgreiche Umsetzung zu dem entsprechenden Hydrosilylierungsprodukt wurde durch 1H-NMR bestätigt.

Beispiel 1

Herstellung von Polysiloxanhydroperoxid aus Polysiloxanpolyol der Kettenlänge 30-40, 8-10 tertiäre OH-Seitengruppen, 4,15 Gew.-% OH mit alkoholischem Lösungsmittel

- 7 -

Rohstoffe:

H ₂ O ₂ - 70 %-ig	300 g	
H ₂ SO ₄ - 72 %-ig	200 g	
Turpinal SL	5 ml	(Komplexbildner auf Phosphonsäurebasis)
Siliconcopolyol	500 g	(ca. 1,22 Mol OH-Gruppen)
Ethanol	125 g	

Verfahren:

- 10 H₂O₂, H₂SO₄ und Turpinal werden vorgelegt bei ca. 25 °C. Die Mischung Siliconcopolyol/Ethanol wird zugetropft bei ca. 30 °C in etwa 30 Minuten. Die Mischung wird auf 35 °C aufgeheizt und 30 Minuten gerührt, dann wird auf 50 °C aufgeheizt und weitere 45 Minuten gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C werden 500 g 5 % (NH₄)₂SO₄-Lösung zugegeben, 5 Minuten
- 15 gerührt und 40 Minuten getrennt. (712 g leicht trübe, wässrige Phase).

Die organische Phase wird noch viermal mit je 500 g 10 % (NH₄)₂SO₄-Lösung gewaschen, Trennzeit jeweils 45 Minuten, wässrige Phasen klar.

- 20 Die organische Phase lässt man bis zum nächsten Tag stehen und trennt nochmals wässrige Phase ab.

Produkt:

520 g zähe, trübe Flüssigkeit.

- 25 Aktivsauerstoffgehalt: 3,01 % (entspr. 6,2 Gew.-% OOH-Gruppen, ca. 80 % Umsatz der OH-Gruppen).

Beispiel 2

- Herstellung von Polysiloxanhydroperoxid aus Polysiloxanpolyol mit
- 30 langkettigem Alkan als Lösungsmittel

- 8 -

Rohstoffe:

	H ₂ O ₂ - 70 %	300 g	
	H ₂ SO ₄ - 72 %	200 g	
	Turpinal SL	5 ml	
5	Polysiloxanpolyol von Beispiel 1	500 g	(ca. 1,22 Mol OH-Gruppen)
	Isododecan	300 g	

Verfahren:

- 10 H₂O₂, H₂SO₄ und Turpinal werden vorgelegt bei ca. 25 °C. Die Lösung des Siliconcopolymers in Isododecan wird in 40 Minuten bis 35 °C zugetropft. Die Mischung wird auf 35 °C aufgeheizt und 1 Stunde nachgerührt, danach wird auf 50 °C geheizt und weitere 30 Minuten gerührt. Nach
- 15 Abkühlen auf 25 °C werden die Phasen 15 Minuten getrennt (wässrige Phase ca. 455 g). Die organische Phase wird dreimal mit je 400 g 5 %-(NH₄)₂SO₄-Lösung gewaschen (Trennzeit je ca. 45 Minuten). Mit wasserfreiem Na₂SO₄ wird 30 Minuten gerührt und abfiltriert.

Produkt:

- 20 785 g klare, viskose Flüssigkeit
Aktivsauerstoffgehalt: 2,1 % (entspricht 4,5 Gew.-% OOH-Gruppen, ca. 87 % Umsatz der OH-Gruppen)
Gehalt an Isododecan: ca. 34 %.

25 **Beispiel 3**

Herstellung von Polysiloxanhydroperoxid aus Polysiloxanpolyol der Kettenlänge 15 bis 20, endständigen tertiären OH-Gruppen, 2,75 Gew.-% OH ohne Lösungsmittel

- 9 -

Rohstoffe:

	H ₂ O ₂ - 70 %	240 g	
	H ₂ SO ₄ - 72 %	160 g	
	Turpinal SL	2 ml	
5	Siliconcopolyol	370 g	(ca. 0,6 Mol OH-Gruppen)

Verfahren:

10 H₂O₂, H₂SO₄ und Turpinal werden bei ca. 25 °C vorgelegt. Das Siliconcopolyol wird in 30 bis 40 Minuten bei ca. 30 °C zugetropft. Die Mischung wird auf 35 °C aufgeheizt und 90 Minuten gerührt, dann wird auf 50 °C aufgeheizt und weitere 30 Minuten gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C werden die Phasen 30 Minuten getrennt (375 g klare, wässrige Phase).

15

Die organische Phase wird dreimal mit je 300 ml 5 % (NH₄)₂SO₄-Lösung gewaschen (Trennzeit jeweils 30 Minuten, wässrige Phasen klar, organische Phase trüb). Mit 30 g wasserfreiem Na₂SO₄ wird 30 Minuten gerührt und filtriert.

20

Produkt:

358 g klare, farblose, etwas viskose Flüssigkeit.

Aktivsauerstoffgehalt: 2,52 % (entspricht 5,2 Gew.-% OOH-Gruppen, ca. 100 % Umsatz der OH-Gruppen).

25

Beispiel 4

Herstellung von Polysiloxanhydroperoxid aus Polysiloxanpolyol der Kettenlänge 50, endständige tertiäre OH-Gruppen, 0,89 Gew.-% OH mit aromatischem Lösungsmittel

30

- 10 -

Rohstoffe:

	H ₂ O ₂ - 70 %	300 g
	H ₂ SO ₄ - 72 %	200 g
	Turpinal SL	2 ml
5	Siliconcopolyol	600 g (ca. 0,314 Mol OH-Gruppen)
	Toluol	200 g

Verfahren:

10 H₂O₂, H₂SO₄ und Turpinal werden bei ca. 25 °C vorgelegt. Die Lösung des Siliconcopolyols in Toluol wird in ca. 40 Minuten bei einer Temperatur bis 35 °C zugetropft. Danach wird 1 Stunde bei 35 °C gerührt, auf 50 °C aufgeheizt und weitere 30 Minuten gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C werden die Phasen 20 Minuten getrennt.

15 Die organische Phase wird dreimal mit je 400 ml 5 %-(NH₄)₂SO₄-Lösung gewaschen (Trennzeit jeweils 30 bis 40 Minuten). Mit 40 g wasserfreiem Na₂SO₄ wird 30 Minuten gerührt und filtriert.

Produkt:

20 343 g klare, leicht gelbliche Flüssigkeit
Aktivsauerstoffgehalt: 0,65 % (entspricht ca. 1,33 Gew.-% OOH-Gruppen, ca. 96 % Umsatz der OH-Gruppen).
Toluol-Gehalt ca. 18 %.

25 **Beispiel 5**

Herstellung von Polyethylenglycolhydroperoxid mit einem endgruppenmodifizierten Polyethylenglycolmethallylether (MeO-PEG 23-Methallyl).

30 Ein endgruppenmodifiziertes Polyethylenglycol (PEG) mit ca. 23 Ethylenoxid-Einheiten (EO) und Methallylether- und Methyletherendgruppen

- 11 -

wird mit Wasserstoffperoxid unter sauren Bedingungen in ein endständiges Hydroperoxid verwandelt.

Rohstoffe:

5	H ₂ O ₂ -70 %	160 g
	H ₂ SO ₄	106 g
	MeO-PEG 23-Methallyl (MW 1100)	360 g

Verfahren:

10 H₂O₂-70 % und H₂SO₄ werden vorgelegt bei ca. 28 °C. Das MeO-PEG 23-Methallyl wird innerhalb von 40 Minuten zugetropft unter Temperaturkontrolle bis 35 °C. Die Mischung wird 2 h nachgerührt unter langsamer Erhöhung der Temperatur auf 50 °C. Nach Abkühlen auf 22 °C wird fünfmal mit 400 ml gesättigter (NH₄)₂SO₄-Lösung gewaschen
15 (Trennzeit je ca. 15 Minuten). Mit wasserfreiem Na₂SO₄ wird mit je 50 g und 20 g gerührt, getrocknet und filtriert für je ca. 30 Minuten.

Ausbeute 495 g

Aktivsauerstoff 1,12 % gesamt, Verunreinigung 0,6 % H₂O₂ (0,3 % AO),
20 d.h. 58 % der endständigen Olefingruppen sind zu PEG-Hydroperoxid umgesetzt.

Beispiel 6

Herstellung von Polyethylenglycolhydroperoxid aus einem
25 endgruppenmodifizierten PEG-Methallylether.

Ein endgruppenmodifiziertes PEG mit ca. 23 EO Einheiten und Methallylether- und Methyletherendgruppen wird mit Wasserstoffperoxid unter sauren Bedingungen im Lösungsmittel Butylacetat in ein endständiges
30 Hydroperoxid verwandelt.

- 12 -

Rohstoffe:

	H ₂ O ₂ -70 %	80 g
	H ₂ SO ₄	53 g
	MeO-PEG 23-Methallyl (MW 1100)	145 g
5	Butylacetat	150 g

Verfahren:

H₂O₂-70 % und H₂SO₄ werden vorgelegt bei ca. 27 °C. Das in Butylacetat gelöste MeO-PEG 23-Methallyl wird innerhalb von 35 Minuten zugetropft unter Temperaturkontrolle bis 35 °C. Die Mischung wird 1 h nachgerührt unter langsamer Erhöhung der Temperatur auf 50 °C. Nach Abkühlen auf 22 °C wird dreimal mit 200 ml gesättigter (NH₄)₂SO₄-Lösung gewaschen (Trennzeit je ca. 15 Minuten). Mit wasserfreiem Na₂SO₄ wird mit je 50 g und 20 g gerührt, getrocknet und filtriert für je ca. 30 Minuten.

15

Ausbeute organische Phase 385 g

Aktivsauerstoff 1,58 % gesamt, Verunreinigung 2,2 % H₂O₂ (0,38 % AO), d.h. 84 % der endständigen Olefingruppen sind zu PEG-Hydroperoxid umgesetzt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines polymeren Hydroperoxids, welches
5 unter Redoxeinwirkung radikalisches Polymer, aber kein
niedermolekulares Radikal bildet,
dadurch gekennzeichnet,
dass man ein mindestens eine tertiäre Hydroxylgruppe oder
Olefinfunktion enthaltendes synthetisches Polymer mit
10 konzentriertem Wasserstoffperoxid und einer konzentrierten
Mineralsäure umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass man 50 bis 70 %-iges H_2O_2 verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass man als konzentrierte Mineralsäure 50 bis 80 %-ige
20 Schwefelsäure verwendet.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man das Polymer in einem organischen Lösungsmittel gelöst
25 einsetzt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man ein Polysiloxanpolyol, Polyetherpolyol oder Polyesterpolyol
30 als Ausgangsprodukt verwendet.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

- 14 -

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass man die Reaktion bei einer Temperatur zwischen +10 und
+ 60 °C durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G77/38 C08G65/324 C08G85/00 C08G63/91

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 963 501 A (PLUEDDEMANN EDWIN P) 6 December 1960 (1960-12-06) column 2, line 19 - line 58 column 4, line 47 - line 51	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 2003

Date of mailing of the international search report

10/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07113

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2963501	A	06-12-1960	FR	1250950 A	13-01-1961
			GB	897973 A	06-06-1962

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07113

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G77/38 C08G65/324 C08G85/00 C08G63/91

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 963 501 A (PLUEDDEMANN EDWIN P) 6. Dezember 1960 (1960-12-06) Spalte 2, Zeile 19. - Zeile 58 Spalte 4, Zeile 47 - Zeile 51 -----	1-6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

3. September 2003

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

10/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Niaounakis, M

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 03/07113

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)